

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-192543

(43)Date of publication of application : 03.08.1993

(51)Int.Cl.

B01D 65/06
B01D 61/36
C02F 1/04
C02F 1/44

(21)Application number : 04-008182

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 21.01.1992

(72)Inventor : FUNABASHI KIYOMI
YAMAGUCHI TETSUO
MIURA HIDEKAZU
SAWA TOSHIO

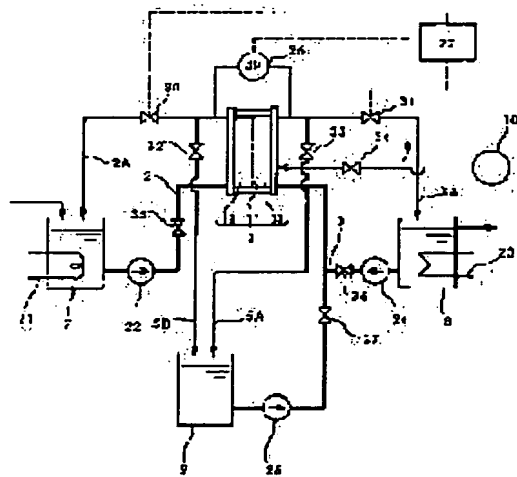
(54) METHOD AND APPARATUS FOR REGENERATING MEMBRANE EVAPORATIVE CONCENTRATOR OF WASTE FLUID

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain treated water of high purity by a method wherein the water pressure on the condensed water side of a membrane evaporative concentrator is kept higher than that on the waste fluid side thereof and the lowering of the formation amount of condensed water is detected to wash a hydrophobic porous membrane with chemicals and the washed membrane is dried to be regenerated.

CONSTITUTION: A waste fluid is introduced into a tank 7 and cooling water is supplied to the cooling chamber 13 of a membrane evaporative concentrator 1 through a circulating system 3. The waste fluid in an evaporation chamber 12 has high temp. to

generate evaporation and the generated steam is diffused through a hydrophobic porous membrane to be condensed in the cooling chamber 12. Therefore, the surfactant in the waste fluid is conc. on the surface of the membrane and the particles of the surfactant are settled into the membrane to make the membrane hydrophilic and the waste fluid penetrates in the membrane to become liquid flow. Since the pressure of the cooling chamber 13 is higher than that of the evaporation chamber 12 at this time, cooling water flows in the waste fluid. This inflow amount is increased by



BEST AVAILABLE COPY

making the membrane hydrophilic and an evaporation speed decreases. A chemical agent such as hydrogen peroxide is sent to the cooling chamber 13 from a tank 9 to wash org. matter. Thereafter, a blower 10 is operated to dry the chemical solution remaining in the pores of the membrane 11 to remove the same.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

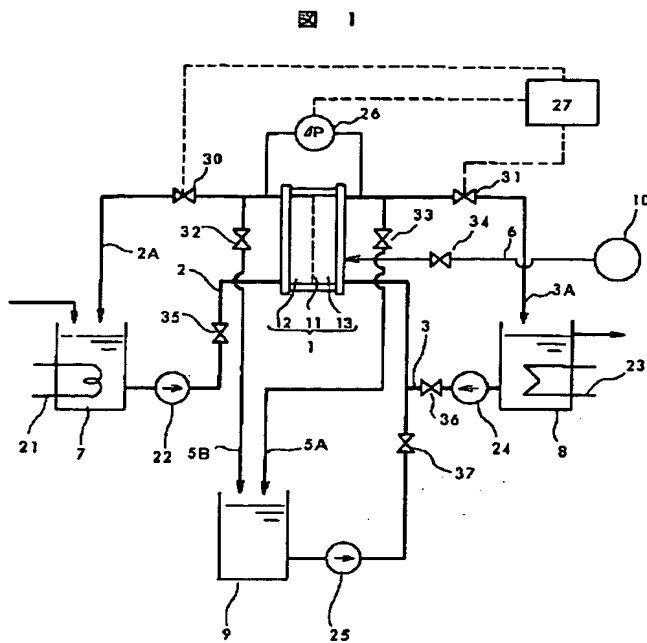
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Drawing selection Representative drawing



[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to a plant for waste disposal, especially, are a spacecraft, a nuclear power plant, etc. and relates to the suitable highly efficient plant for waste disposal for the facility which recycles the water which a surfactant mixes.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since water, such as a spacecraft and a nuclear power plant, is recycled, it is the limited space and the purification which obtains water with high purity from waste fluid is required. As one of such the purification approaches, there is a membrane-distillation method (the film evaporation concentration approach). A film evaporator has the structure shown in JP,50-45461,B. Moreover, as a waste fluid art incorporating an evaporation concentrator, there is an approach shown in JP,61-164195,A, for example.

[0003] Since these evaporators use the film for the evaporation side, they can take evaporation area freely and the miniaturization of equipment is easy for them. Moreover, since a steam can be generated in whenever [moderate temperature], the polymeric materials which are hard to corrode can be used as a structural material. From this point, a film evaporator has many advantages compared with the evaporator concentrator made from the conventional metallic material.

[0004] Moreover, by this approach, in order that waste fluid and purification water may contact through the thin film of dozens - 100 micrometers of numbers, leak in the purification water of waste fluid poses a problem. So, in JP,1-322562,A, the approach of removing beforehand the component which poses a problem of leak, and the approach of washing and reproducing in alcohol, before leak is expanded are proposed. Moreover, as this cure, by JP,50-3753,B, a water-of-condensation side is pressurized and the method which it prevents that waste fluid flows out of a membranous leak part is proposed.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In JP,61-164195,A, the surfactant had the trouble which equipment is enlarged and becomes complicated, in order to remove beforehand, since leak occurs even if it is a minute amount. Moreover, since the cure at the time of leak is alcoholic membranous washing, according to artificers' new knowledge, membranous washing is not enough. Furthermore, in order to use alcohol, there was a trouble that the processor of alcohol was newly further needed.

[0006] On the other hand, in JP,50-3753,B, the experiment of artificers showed that there was a trouble that sufficient cure against leak is not acquired.

[0007] This invention is by new knowledge to offer the membranous washing approach and its equipment.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In the art which processes the waste fluid containing the organic substance of fusibility with the film evaporation concentrator which prepared hydrophobic porous membrane in the evaporation side, and obtains the pure water of condensation in order to attain the above-mentioned purpose Maintain more highly than the water pressure by the side of waste fluid the water pressure by the side of said water of condensation of said film evaporation concentrator which prepared said hydrophobic porous membrane, and the fall of the amount of generation of said water of condensation is detected. The matter which disassembles the organic substance washes said

hydrophobic porous membrane, and the hydrophobic film was reproduced by drying said hydrophobic porous membrane.

[0009]

[Function] A chemical is used for this invention, the organic contamination of film, such as a surfactant, is disassembled and removed and it reproduces it. However, in a film evaporation concentrator, in order that a liquid may not penetrate the film, there must not be no hydrophobic loss of the film surface which leads to leak by playback actuation. This is a different point from the film used by filtration etc., and by the film used by filtration, in order to make a gas penetrate, unless the structure of membranous pore changes a liquid, even if the chemical condition of the front face of pore changes, a problem does not become.

[0010] Therefore, it is necessary in removal of a membranous organic contamination to find out a chemical and operation information which do not have spoiling the hydrophobicity of a film surface in a film evaporation concentrator. This invention is made from such a viewpoint.

[0011]

[Example] Hereafter, the suitable example of this invention is described to a detail as the result of basic examination in which this invention resulted using a drawing.

[0012] First, the result of basic examination is described. The principle of a leak property and a film evaporation concentrator is shown in drawing 2 R> 2. The film evaporation concentrator is constituted by the cooling room which circulates the evaporation chamber which circulates waste fluid on both sides of hydrophobic porous membrane, and cooling water. The film is the porous membrane by the hydrophobic quality of the materials, such as polytetrafluoroethylene (PTFE), polyethylene, and polypropylene. As for the pore size of this film, 0.05 - number mum is used, and, as for porosity, a thing with a thickness of 20-200 micrometers is used 50 to 85%. Although hydrophobic porous membrane penetrates a gas, liquid has the property which is not penetrated. Therefore, since [this] the temperature of the waste fluid of an evaporation chamber is 40-99 degrees C and keeps it high compared with a cooling room, evaporation of waste fluid takes place, and the generated steam diffuses the inside of hydrophobic porous membrane, and condenses it in a cooling room. Thus, the water of condensation is obtained. Leak is the phenomenon in which passage of a liquid is made at the pore in this film, and an undiluted solution begins to leak to a cooling water side through this passage.

[0013] Next, the leak property of the waste fluid containing the organic substance is explained. Here, a surfactant with the largest effectiveness of making hydrophobicity losing is taken for an example. An example of the leak property of the waste fluid containing DBS (dodecyl benzene sulfonate) which is the surface active agent currently used with the common detergent to drawing 2 is shown. The conductivity of the cooling water with which an undiluted solution will leak an undiluted solution side if passage of a liquid is made in the film when a pressure is heightened compared with a cooling water side (undiluted solution pressurization) rises. A vapor rate rises seemingly with advance of leak, in order for the amount of leaks to join original evaporation. On the other hand, although the rise of the conductivity of cooling water can be performed few if a cooling water side is pressurized according to JP,50-3753,B, seemingly, a vapor rate falls and, finally is set to 0. This is for cooling water to flow into an undiluted solution, when passage of a liquid is made in the film. Moreover, in the film leaked by cooling water side pressurization although mentioned later, although the film was washed by the approach of JP,1-322562,A, the vapor rate was set to 0 for a short time (30min following). Therefore, it turned out that sufficient effectiveness is not acquired even if it applies the conventional technique.

[0014] Then, DBS used as ion examined the reason for the ability not to wash [why]. Consequently, three points below coexistence of a salt were found.

[0015] (1) Adding consequently generating [white settlements]-in DBS solution-NaCl solution

[0016] (2) Change of a vapor rate a DBS independent case and when NaCl which is a salt lives together is shown in drawing 3 . In a DBS independent case, a vapor rate hardly falls, but if a salt lives together, will fall rapidly and will be set to 0.

[0017] (3) As a result of being immersed in a DBS solution, shaking hydrophobic porous membrane and measuring the amount of adsorption of DBS to the film, coexistence of a salt showed that the

amount of adsorption increased twice [about].

[0018] The above result showed that the device in which DBS generates leak was as follows. The device is shown in drawing 4 R> 4. Here, the case where a DBS independent case and NaCl live together is shown. DBS which is a surfactant has a hydrophobic group and a hydrophilic group, in a DBS independent case, it is a hydrophobic group, and DBS sticks to it towards a hydrophobic film surface. the case where a salt lives together on the other hand -- the hydrophobic groups of DBS -- orientation -- carrying out -- a DBS molecule -- gathering -- a particle (micell) -- forming -- this particle -- the inside of a membranous front face or pore -- adsorption -- deposition is carried out. in order that [thus,] DBS may form a particle -- a film surface -- adsorption and deposition -- carrying out -- being easy -- it becomes easy to leak. Moreover, it is hard coming to remelt in order to form a particle.

[0019] Then, comparison examination of the membranous washing approach was carried out. The washing approach and the evaluation result of a cleaning effect are shown in Table 1.

[0020]

[Table 1]

表 1

No.	再 生 条 件				結 果		評価
	洗 浄 液	温 度	攪拌等	時 間	塩析物	備 考	
1	純水	100℃	攪 拌	1h	有	膜の収縮あり	×
2	純水	60℃	超音波	30min	有	膜にピンホール発生	×
3	純水	60℃	濾 過	30min	有	未透過部分であり	×
4	1NNaOH	60℃	攪 拌	1h	有	×
5	C ₂ H ₅ OH	20℃	攪 拌	1h	僅有	2次廃液発生	△
6	5%H ₂ O ₂	20℃	超音波	5min	無	膜にピンホール発生	×
7	5%H ₂ O ₂ 0.6%FeSO ₂	20℃	攪 拌	1h	—	Fe沈殿が生成	△
8	5%H ₂ O ₂	80℃	攪 拌	1h	無		○

注) 供試膜はDBS付着量0.2～0.25mg/cm²の膜である。

[0021] Consequently, it turns out that washing with 2O** H2 liquid is the most effective.

[0022] this is carried out based on the above basic examination result -- one effective example is stated to a detail using a drawing.

[0023] <Example 1> The schematic diagram of the processor of the suitable example of this invention is shown in drawing 1. Here, the example at the time of applying to concentration of the waste fluid generated in a nuclear power plant, i.e., the waste fluid containing 2 - 3% of sodium sulfate, is condensed to about 20 wt(s)%. The processor of drawing 1 consists of a film evaporation concentrator 1, the circulatory system 2 and 2A of waste fluid, and the circulatory system 3 and 3A of cooling water. For playback, the ventilation system 6 for desiccation of reversion systems 5, 5A, and 5B and the film is formed. As for this evaporation concentrator 1, the water of condensation is crowded direct picking in cooling water. The waste fluid tank 7, a heater 21, a circulating pump 22, bulbs 30 and 35, and a differential pressure gage 26 (end) are formed in the circulatory system 2 and

2A of waste fluid. A cooling water tank 8, a condensator 23, a circulating pump 24, bulbs 31 and 36, and a differential pressure gage 26 (end) are formed in the circulatory system 3 and 3A of cooling water. The output of a differential pressure gage 26 is connected to the controller 27 electrically [the output of a controller 27] on bulbs 30 and 31. The drug solution tank 9 for playback, the liquid-sending pump 25, and bulbs 32, 33, and 37 are formed in reversion systems 5, 5A, and 5B, and the bulb 34 and the blower 10 are formed in the ventilation system 6. The film evaporation concentrator 1 is constituted by the cooling room 13 which circulates the evaporation chamber 12 which circulates waste fluid on both sides of the hydrophobic porous membrane 11, and cooling water. Film 11 is hydrophobic porous membrane (20-200 micrometers in thickness), such as polytetrafluoroethylene (PTFE), polyethylene, and polypropylene.

[0024] Next, the art of the waste fluid of this invention is explained using a processor. First, waste fluid is received from a waste fluid storage tank (not shown) in a tank 7. Subsequently, it is cooled by predetermined temperature with a condensator 23, and the cooling water in a tank 8 passes along a bulb 36 and the circulatory system 3 with a pump 24, is supplied to the cooling room 13 of the film evaporation concentrator 1, and it circulates through a bulb 31 and circulatory system 3A as it. The waste fluid in a tank 7 is heated by predetermined temperature with a heater 21, passes along a bulb 35 and the circulatory system 2 with a pump 22, is supplied to the evaporation chamber 12 of the film evaporation concentrator 1, and it circulates through a bulb 30 and circulatory system 2A as it (bulbs 32, 33, and 37 are close at this time). At this time, bulbs 30 and 31 are set up so that the pressure of a cooling room 13 and the pressure of a cooling room 13 may become high from that of an evaporation chamber 12 through a controller 27 with the value of a differential pressure gage 26. [0025] Since the temperature of the waste fluid of an evaporation chamber 12 is high, evaporation of waste fluid takes place, and the generated steam diffuses the inside of hydrophobic porous membrane, and condenses it in a cooling room 13. For this reason, the surfactant in waste fluid is condensed on a film front face, the particle of a surfactant carries out deposition into the film, hydrophilization of the film is carried out, and waste fluid invades in the film. Finally, the cooling room 13 of the membranous opposite side is arrived at, and passage where liquid flows is made. In this case, since the pressure of a cooling room 13 is higher than that of an evaporation chamber 12, cooling water flows in waste fluid. As stated previously, this inflow increases with advance of membranous hydrophilization, and a vapor rate falls. Playback actuation is performed when this amount of falls becomes below a predetermined value. In playback actuation, first, pumps 22 and 24 are suspended, bulbs 30, 31, 35, and 36 are shut and evaporation concentration actuation is suspended. Subsequently, bulbs 32, 33, and 37 are opened and drug solutions, such as nine drug solution tank H₂O₂, are returned to the cooling room 13 of the film evaporation concentrator 1 through Rhine 5A with the liquid-sending pump 25 at the drug solution tank 9 through delivery and a bulb 33. Moreover, the drug solution which penetrated the film 11 passes along Rhine 5B, and returns to the drug solution tank 9. After pouring predetermined time and a drug solution, a conveying pump 25 is stopped and water flow of a drug solution is ended. Subsequently, a bulb 34 is opened, a blower 10 is operated and desiccation removes the drug solution which remained in the pore of the film 11.

[0026] Thus, the evaporation property of the reproduced film is shown in drawing 5 as compared with the conventional backwashing by water. As shown in this drawing, H₂O₂ by this invention show the same engine performance as the intact new film, and they have the effectiveness that this invention is remarkable to leak prevention. Moreover, the repeat property of playback of this invention was seen. The property is shown in drawing 6. Also by three repeat actuation, the same evaporation property was shown and the effectiveness of this invention has been checked.

[0027] The above result, in the example, it is effective in removal of contamination of the film by the organic substance, such as a waste fluid component, especially a surfactant, and evaporation concentration of the waste fluid containing these organic components is attained.

[0028] <Example 2> Although the above-mentioned example showed the example which used one plate-like film as hydrophobic porous membrane 11, effectiveness with the same said also of the film which carried out the laminating of this, the annular film, a hollow fiber, and the spiral film is done so. Moreover, in the above-mentioned example, evaporation from waste fluid is made into three-room structure as direct condensation **** is in cooling water at JP,50-3753,B, and it can apply also

to the method which takes out only the water of condensation direct picking.

[0029] <Example 3> In the above-mentioned example, although H₂O₂ were used as a drug solution, even if it uses other chemicals, such as a sodium hypochlorite understood by the organic substance, the water which dissolved ozone, the same effectiveness is done so.

[0030] <Example 4> Although playback actuation was performed in the above-mentioned example after leak occurred, a chemical may be poured in continuously. However, the amount of the chemical used increases.

[0031] <Example 5> In the above-mentioned example, although the bulb performed accommodation of differential pressure and a pressure, even if accommodation of the amount of circulating flow etc. performs, the same effectiveness is done so. Even in this case, a differential pressure gage and a pressure gage are required.

[0032]

[Effect of the Invention] The treated water of a high grade is obtained by the playback approach of this invention.

[Translation done.]

(11)特許出願公開番号

(43)公開日 平成5年(1993)8月3日

(51)IntCl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 65/06		8014-4D		
61/36		8014-4D		
C 0 2 F 1/04	D	8515-4D		
1/44	K	8014-4D		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 10 頁)

(21)出願番号	特願平4-8182	(71)出願人	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(22)出願日	平成4年(1992)1月21日	(72)発明者	船橋 清美 茨城県日立市森山町1168番地 株式会社日立製作所エネルギー研究所内
		(72)発明者	山口 哲男 茨城県日立市森山町1168番地 株式会社日立製作所エネルギー研究所内
		(72)発明者	三浦 英一 茨城県日立市森山町1168番地 株式会社日立製作所エネルギー研究所内
		(74)代理人	弁理士 小川 勝男

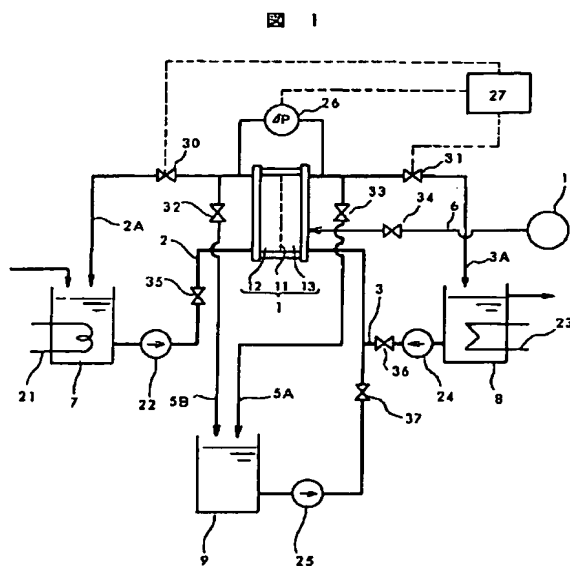
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 廃液の膜蒸発濃縮器の再生法およびその装置

(57) 【要約】

【構成】廃液を、疎水性多孔質膜 11 で隔てた蒸発室 12 と冷却室 13 を設けた膜蒸発濃縮器 1 によって処理し、可溶性の有機物を含む廃液を濃縮すると共に凝縮水を得る処理装置において、有機物による膜 11 の汚染を主因とするリークの発生を検出して、有機物を分解する薬品をタンク 9 から供給し、膜 11 の汚染を主因である有機物を分解、再生する装置。

【効果】高純度の処理水が得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】可溶性の有機物を含む廃液を、蒸発面に疎水性多孔質膜を設けた膜蒸発濃縮器によって処理し、清浄な凝縮水を得る処理方法において、前記疎水性多孔質膜を設けた前記膜蒸発濃縮器の前記凝縮水側の水圧を廃液側の水圧よりも高く維持し、前記凝縮水の生成量の低下を検出して、前記疎水性多孔質膜を有機物を分解する物質で洗浄し、前記疎水性多孔質膜を乾燥することによって疎水性膜を再生することを特徴とする廃液の膜蒸発濃縮器の再生法。

【請求項 2】可溶性の有機物を含む廃液を、蒸発面に疎水性多孔質膜を設けた膜蒸発濃縮器によって処理し、清浄な凝縮水を得る処理装置において、少なくとも、前記疎水性多孔質膜を設けた前記膜蒸発濃縮器の凝縮水側の水圧を廃液側の水圧よりも高く維持する手段、前記凝縮水の生成量の低下を検出する手段、前記疎水性多孔質膜を洗浄する有機物を分解する物質を供給する手段、前記疎水性多孔質膜を乾燥する手段とからなることを特徴とする廃液の膜蒸発濃縮装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は廃液処理装置に係り、特に、宇宙船や原子力発電所などで、界面活性剤が混入する水をリサイクルする施設に好適な高性能な廃液処理装置に関する。

【0002】

【従来の技術】宇宙船や原子力発電所など水をリサイクルするため、限られた空間で、廃液から純度の高い水を得る浄化が必要である。このような浄化方法の一つとして、膜蒸留法（膜蒸発濃縮方法）がある。膜蒸発濃縮装置は、例えば、特公昭 50-45461 号公報に示される構造がある。また、蒸発濃縮器を組み込んだ廃液処理方法としては、例えば、特開昭 61-164195 号公報に示された方法がある。

【0003】これらの蒸発濃縮装置は、蒸発面に膜を用いていることから、蒸発面積を自由にとれ、装置の小型化が容易である。また、中温度で蒸気を発生できるので、腐蝕し難い高分子材料を構造材料として利用できる。この点から、膜蒸発濃縮装置は、従来の金属材料で作られた蒸発缶濃縮器に比べて多くの利点を有する。

【0004】また、この方法では、数十～数百 μm の薄い膜を介して廃液と浄化水が接触するため、廃液の浄化水へのリークが問題となる。そこで、特開平 1-322562 号公報では、リークの問題となる成分をあらかじめ除去する方法と、リークが拡大する前にアルコールで洗浄して再生する方法が提案されている。また、この対策として、特公昭 50-3753 号公報では、凝縮水側を加圧して、膜のリーク箇所から廃液が流れてることが防止する方法が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】特開昭 61-164195 号公報では、界面活性剤は微量であってもリークが発生するため、あらかじめ除去するためには、装置が大型化して複雑となる問題点があった。また、リーク時の対策が膜のアルコール洗浄であるため、発明者らの新たな知見によれば、膜の洗浄が十分でない。さらに、アルコールを使用するために、さらにアルコールの処理装置が新たに必要となる問題点があった。

【0006】一方、特公昭 50-3753 号公報では、発明者らの実験により、十分なリーク対策が得られないという問題点があることがわかった。

【0007】本発明は、新たな知見により、膜の洗浄方法、およびその装置を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、可溶性の有機物を含む廃液を、蒸発面に疎水性多孔質膜を設けた膜蒸発濃縮器によって処理し、清浄な凝縮水を得る処理方法において、前記疎水性多孔質膜を設けた前記膜蒸発濃縮器の前記凝縮水側の水圧を廃液側の水圧よりも高く維持し、前記凝縮水の生成量の低下を検出して、前記疎水性多孔質膜を有機物を分解する物質で洗浄し、前記疎水性多孔質膜を乾燥することによって疎水性膜を再生するようにした。

【0009】

【作用】本発明は、界面活性剤などの膜の有機汚染物を薬品を用いて分解、除去して再生するものである。ただし、膜蒸発濃縮器では、液体が膜を透過してはならないため、再生操作によって、リークにつながる膜面の疎水性の喪失があってはならない。これは、ろ過などで用いる膜と異なる点で、ろ過で用いる膜では液体を気体を透過させるため、膜の細孔の構造が変化しない限り、細孔の表面の化学的な状態が変化しても問題とはならない。

【0010】したがって、膜蒸発濃縮器では、膜の有機汚染物の除去に当たって、膜面の疎水性を損なうこと無いような薬品、操作法を見出す必要がある。本発明は、このような観点からなされたものである。

【0011】

【実施例】以下、本発明の至った基礎検討の結果と、本発明の好適な実施例について図面を用いて詳細に述べる。

【0012】まず、基礎検討の結果について述べる。図 2 にリーク特性と膜蒸発濃縮器の原理を示す。膜蒸発濃縮器は、疎水性多孔質膜を挟んで廃液を流通する蒸発室及び冷却水を流通する冷却室とにより構成されている。膜は、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの疎水性の材質による多孔質膜である。この膜の細孔径は 0.05 ～ 数 μm 、気孔率は 50 ～ 85%、厚さ 20 ～ 200 μm のものが用いられる。疎水性多孔質膜は、気体は透過するが、液は透過しない性質を持つ。したがって、蒸発室の廃液の温

度は、40～99℃で、冷却室に比べて高く保つ、このため、廃液の蒸発が起こり、発生した蒸気は疎水性多孔質膜内を拡散して冷却室で凝縮する。このようにして、凝縮水が得られる。リークは、この膜内の細孔に液体の流路ができ、この流路を通り原液が冷却水側に漏れ出す現象である。

【0013】次に、有機物を含む廃液のリーク特性について説明する。ここでは、疎水性を失わせる効果が最も大きい界面活性剤を例にとる。図2に一般的な洗剤で使われている界面活性剤であるDBS（ドデシル・ベンゼン・スルホン酸塩）を含む廃液のリーク特性の一例を示す。原液側を冷却水側に比べて圧力を高めた場合（原液加圧）、膜内に液体の流路ができると原液がリークする冷却水の導電率が上昇する。蒸発速度は、本来の蒸発量にリーク量加わるため、リークの進行に伴い、見掛け上、上昇する。一方、特公昭50-3753号公報に従い、冷却水側を加圧すると、冷却水の導電率の上昇は少なくできるが、蒸発速度は見掛け上、低下して最終的に0となる。これは、膜内に液体の流路ができると、冷却水が原液に流入するためである。また、後述するが、冷却水側加圧でリークした膜を、特開平1-322562号公報の方法で膜を洗浄したが、短時間（30min以下）で蒸発速度が0となった。したがって、従来技術を適用しても十分な効果が得られないことがわかった。

【0014】そこで、イオンとなるDBSがなぜ洗浄できないのか、その理由を検討した。その結果、塩の共存以下の3点がわかった。

【0015】（1）DBS溶液にNaCl溶液を添加してみた、その結果、白色の沈殿物が生成することわかった。

【0016】（2）図3にDBS単独の場合と、塩であるNaClが共存した場合の蒸発速度の変化を示す。蒸発速度は、DBS単独の場合には、ほとんど低下しないが、塩が共存すると急激に低下して0となる。

【0017】（3）疎水性多孔質膜をDBS溶液に浸漬して振とうし、膜へのDBSの吸着量を測定した結果、塩の共存によって、吸着量が約2倍に増加することがわかった。

【0018】以上の結果から、DBSがリークを発生させる機構は、次のようなものであることがわかった。図4にその機構を示す。ここでは、DBS単独の場合とNaClが共存する場合について示す。界面活性剤であるDBSは疎水基と親水基とを持ち、DBS単独の場合は、DBSは疎水基で、疎水性の膜面に向けて吸着する。一方、塩が共存する場合には、DBSの疎水基同士が配向して、DBS分子が集まって粒子（ミセル）を形成し、この粒子が膜の表面や細孔内に吸着や沈着する。このように、DBSが粒子を形成するため、膜面に吸着や沈着し易くなり、リークし易くなる。また、粒子を形成するためは再溶解し難くなる。

【0019】そこで、膜の洗浄方法を比較検討した。表1に洗浄方法と洗浄効果の評価結果を示す。

【0020】

【表1】

表 1

No.	再 生 条 件				結 果		評価
	洗 浄 液	温 度	攪拌等	時 間	塩析物	備 考	
1	純水	100℃	攪 拌	1h	有	膜の収縮あり	×
2	純水	60℃	超音波	30min	有	膜にピンホール発生	×
3	純水	60℃	濾 過	30min	有	未透過部分であり	×
4	1NNaOH	60℃	攪 拌	1h	有	×
5	C ₂ H ₅ OH	20℃	攪 拌	1h	僅有	2次廃液発生	△
6	5%H ₂ O ₂	20℃	超音波	5min	無	膜にピンホール発生	×
7	5%H ₂ O ₂ 0.6%FeSO ₂	20℃	攪 拌	1h	—	Fe沈殿が生成	△
8	5%H ₂ O ₂	80℃	攪 拌	1h	無		○

注) 供試膜はD B S付着量0.2～0.25mg/cm²の膜である。

【0021】その結果、温H₂O₂液による洗浄が最も効果的であることがわかる。

【0022】以上の基礎検討結果に基づき、これを実施するの効果的な一実施例を図面を用いて詳細に述べる。

【0023】〈実施例1〉本発明の好適な実施例の処理装置の系統図を図1に示す。ここでは、原子力発電所で発生する廃液の濃縮に適用した場合の例、すなわち、2～3%の硫酸ナトリウムを含む廃液を約20wt%まで濃縮する。図1の処理装置は、膜蒸発濃縮器1、廃液の循環系2、2A、冷却水の循環系3、3Aより構成されている。再生のために、再生系5、5A、5B、膜の乾燥のための送風系6が設けられている。この蒸発濃縮器1は、凝縮水が冷却水中に直接取り込まれるものである。廃液の循環系2、2Aには、廃液タンク7、加熱器21、循環ポンプ22、バルブ30、35、差圧計26（一端）が設けられている。冷却水の循環系3、3Aには、冷却水タンク8、冷却器23、循環ポンプ24、バルブ31、36、差圧計26（一端）が設けられている。差圧計26の出力は制御器27に、制御器27の出力はバルブ30、31に電気的に接続されている。再生系5、5A、5Bには、再生用の薬液タンク9、送液ポンプ25、バルブ32、33、37が設けられており、送風系6には、バルブ34、送風機10が設けられている。膜蒸発濃縮器1は、疎水性多孔質膜11を挟んで廃液を流通する蒸発室12及び冷却水を流通する冷却室1

3とにより構成されている。膜11は、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの疎水性の多孔質膜（厚さ20～200μm）である。

【0024】次に、処理装置を用いて本発明の廃液の処理方法について説明する。まず、タンク7内に廃液貯蔵タンク（図示せず）から廃液が受け入れられる。次いで、タンク8内の冷却水は、冷却器23によって所定の温度に冷却され、ポンプ24によりバルブ36及び循環系3を通り、膜蒸発濃縮器1の冷却室13に供給され、バルブ31、循環系3Aを通り、循環される。タンク7内の廃液は、加熱器21によって所定の温度に加熱され、ポンプ22によりバルブ35及び循環系2を通り、膜蒸発濃縮器1の蒸発室12に供給され、バルブ30、循環系2Aを通り、循環される（この時バルブ32、33、37は閉）。このとき、バルブ30、31は、差圧計26の値により制御器27を介して冷却室13の圧力と、冷却室13の圧力が蒸発室12のそれより高くなるように設定される。

【0025】蒸発室12の廃液の温度が高いため、廃液の蒸発が起り、発生した蒸気は疎水性多孔質膜内を拡散して冷却室13で凝縮する。このため、廃液中の界面活性剤が膜表面で濃縮され、膜内に界面活性剤の粒子が沈着して、膜が親水化され、廃液が膜内に侵入する。最終的には、膜の反対側の冷却室13に達して、液の流れ

る流路ができる。この場合、冷却室13の圧力が蒸発室12のそれより高いため、冷却水が廃液内に流入する。先に述べたように、この流入量は、膜の親水化の進行に伴い増加し、蒸発速度が低下する。この低下量が所定の値以下になった時点で再生操作を行う。再生操作では、まず、ポンプ22、24を停止し、バルブ30、31、35、36を閉め蒸発濃縮操作を停止する。次いで、バルブ32、33、37を開き、送液ポンプ25により、薬液タンク9の H_2O_2 などの薬液を膜蒸発濃縮器1の冷却室13に送り、バルブ33を介してライン5Aを通り薬液タンク9に戻る。また、膜11を透過した薬液はライン5Bを通り、薬液タンク9に戻る。所定時間、薬液を流した後、送水ポンプ25を止めて薬液の通水を終了する。次いで、バルブ34を開け、送風機10を運転し、膜11の細孔内に残った薬液を乾燥によって除去する。

【0026】このようにして、再生した膜の蒸発特性を、従来の水洗浄と比較して、図5に示す。この図からわかるように、本発明による H_2O_2 は、未使用の新しい膜と同様の性能を示し、本発明がリーク防止に著しい効果がある。また、本発明の再生の繰り返し特性を見た。図6にその特性を示す。3回の繰り返し操作によっても、同様の蒸発特性を示し、本発明の効果が確認できた。

【0027】以上の結果、実施例では廃液成分、特に界面活性剤などの有機物による膜の汚染の除去に有効であり、これら有機成分を含む廃液の蒸発濃縮が可能となる。

【0028】〈実施例2〉上記実施例では、疎水性多孔質膜11として平板状の膜1枚を使用した例を示したが、これを積層した膜、環状の膜、中空糸膜、スパイラ

ル膜でも同様の効果を奏する。また、上記実施例では、廃液からの蒸発を冷却水中に直接凝縮したが、特公昭50-3753号公報にあるように、3室構造とし、凝縮水のみを直接取り出す方式にも適用できる。

【0029】〈実施例3〉上記実施例では、薬液として H_2O_2 を用いたが、有機物分解する次亜塩素酸ナトリウムなどの他の薬品や、オゾンを溶解した水などを用いても同様の効果を奏する。

【0030】〈実施例4〉上記実施例では、リークが発生した後、再生操作を行ったが、薬品を連続的に注入しても良い。ただし、薬品の使用量が増加する。

【0031】〈実施例5〉上記実施例では、差圧、圧力の調節をバルブによって行なったが、循環流量の調節などによっても行なっても同様の効果を奏する。この場合でも、差圧計と圧力計が必要である。

【0032】

【発明の効果】本発明の再生方法により、高純度の処理水が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による実施例の系統図。

【図2】DBS含有液でのリーク特性図。

【図3】DBS含有液での蒸発特性図。

【図4】DBSの塩析機構特性図。

【図5】本発明によるDBS付着膜の洗浄効果の説明図。

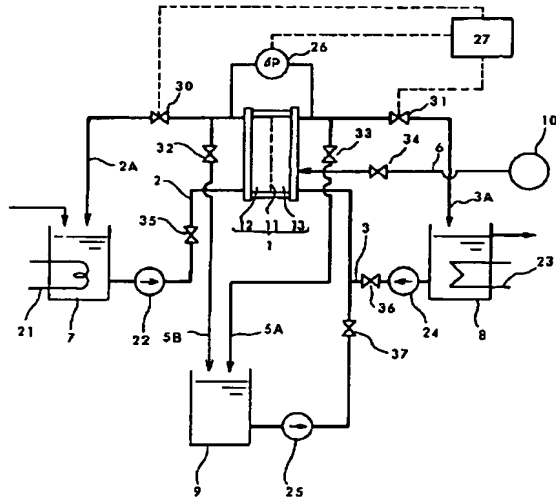
【図6】本発明によるDBS含有廃液での蒸発再生特性図。

【符号の説明】

1…蒸発濃縮器、9…薬液タンク、10…送風機、11…疎水性多孔質膜、12…蒸発室、13…冷却室、26…差圧計、21…制御器。

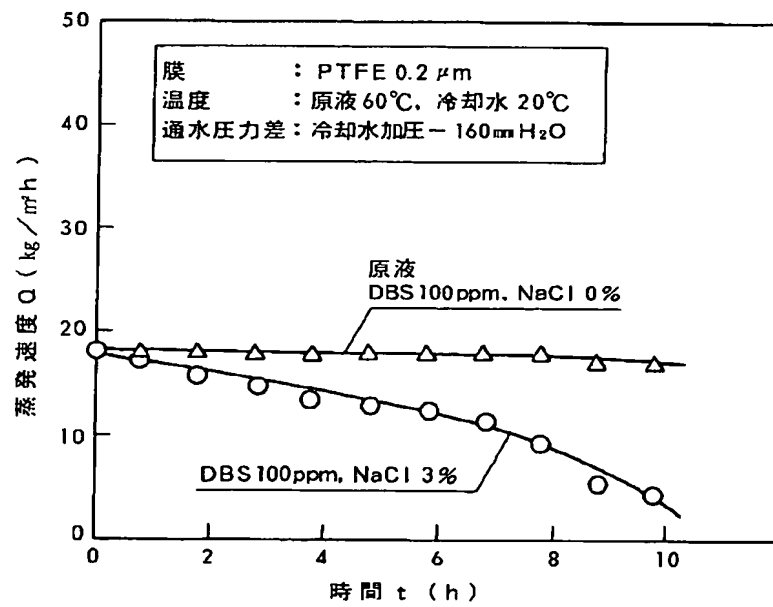
【図1】

図 1



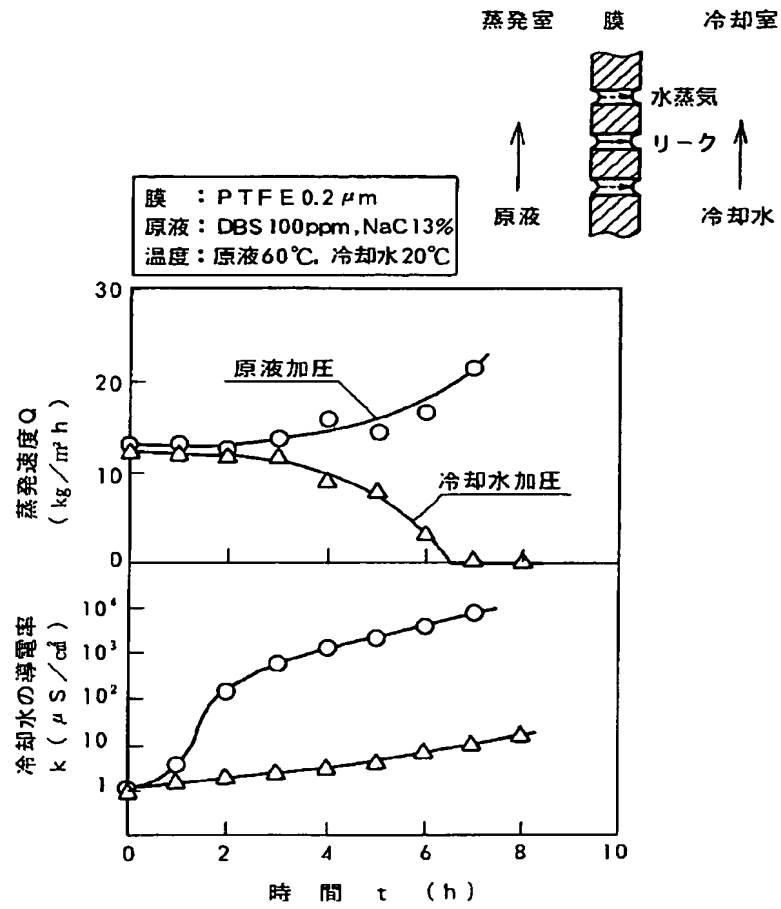
【図3】

図 3



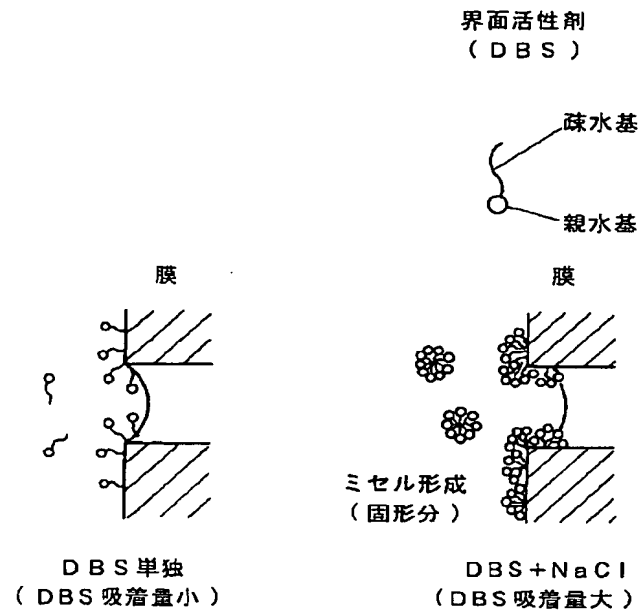
【図2】

図 2



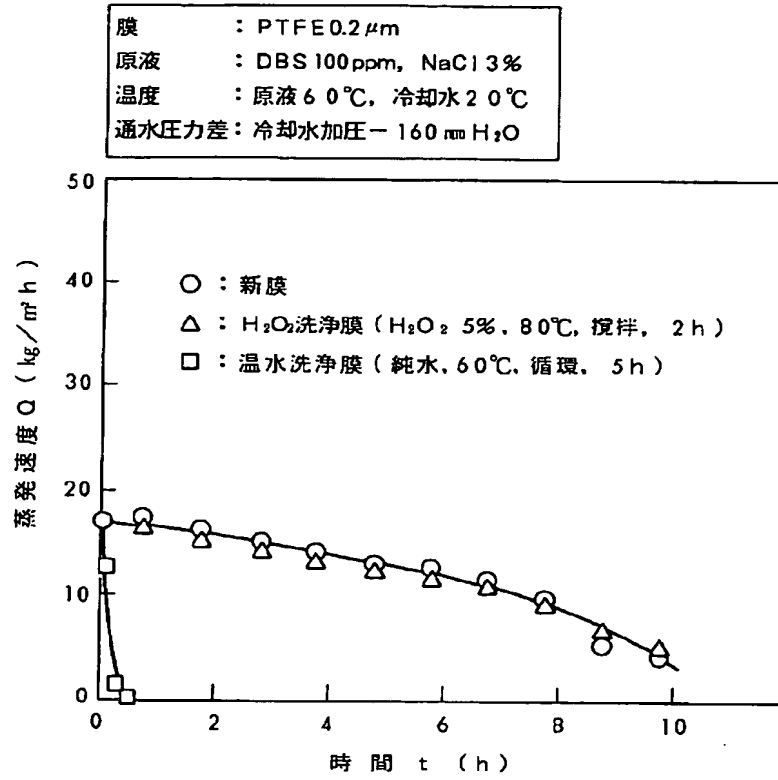
【図4】

図 4



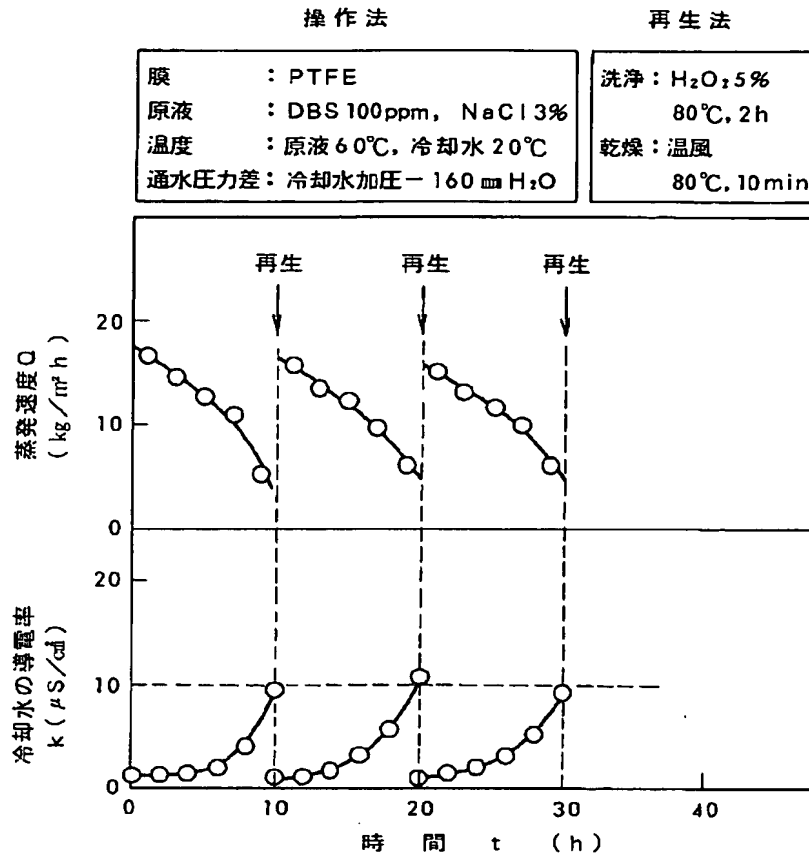
【図5】

図 5



【図6】

図 6

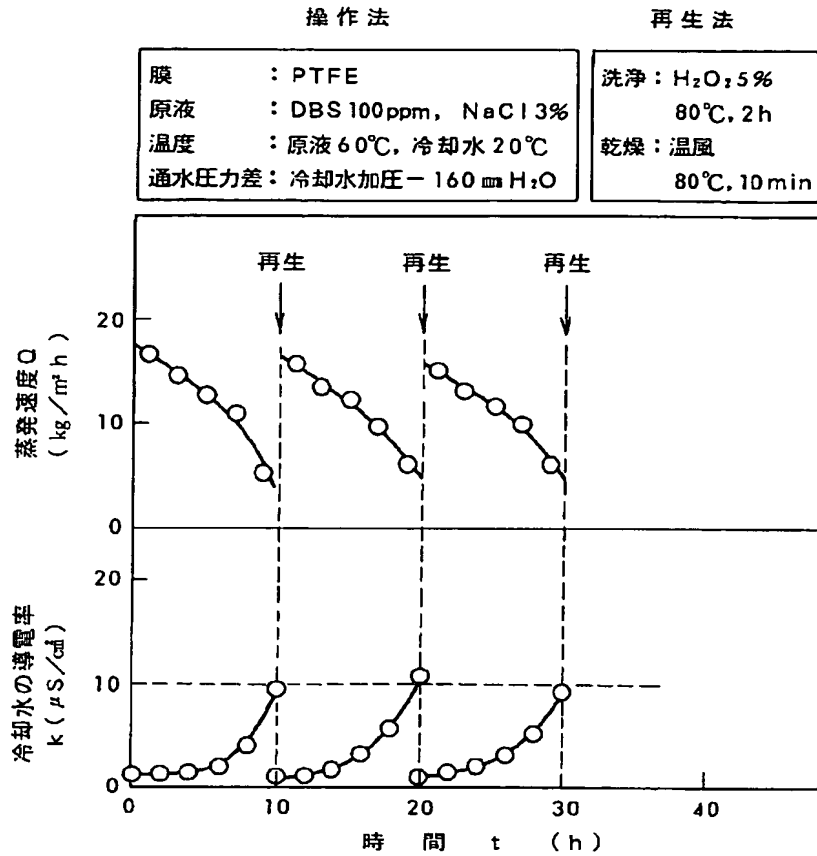


フロントページの続き

(72)発明者 沢 俊雄
 茨城県日立市森山町1168番地 株式会社日立製作所エネルギー研究所内

【図6】

図 6



フロントページの続き

(72)発明者 沢 俊雄
 茨城県日立市森山町1168番地 株式会社日立製作所エネルギー研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ ~~FADED~~ TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.